

(19) 日本国特許庁 (J P)

特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2700390号

(45) 発行日 平成10年(1998) 1月21日

(24) 登録日 平成9年(1997)10月3日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

H01M 4/86

H01M 4/86

U

8/02

8/02

E

8/12

8/12

発明の数 1 (全5頁)

(21) 出願番号 特願昭62-308482

(22) 出願日 昭和62年(1987)12月4日

(65) 公開番号 特開昭63-261678

(43) 公開日 昭和63年(1988)10月28日

(31) 優先権主張番号 34, 245

(32) 優先日 1987年4月6日

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 999999999

ウエスチングハウス・エレクトリック・
コーポレーション

アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、ピ
ッツバーグゲイトウェイ・センター (番
地ハシ)

(72) 発明者 フィリップ・レイシュナー

アメリカ合衆国、ペンシルベニア州、ピ
ッツバーグパレー・ドライブ 120

(74) 代理人 弁理士 加藤 紘一郎

審査官 青木 千歌子

(56) 参考文献 特開 昭51-114639 (J P, A)

実公 昭39-27886 (J P, Y 1)

(54) 【発明の名称】 固体酸化物燃料電池

1

(57) 【特許請求の範囲】

1. 多孔質、自己支持型で、軸方向に細長い、電子伝導性の内部電極であって、構造部材を形成する電子伝導性の電極材料によって分割された少なくとも2つの室が軸方向にわたって配設されている内部電極と、内部電極の外面上に付着した固体電解質層と、固体電解質層の上にある多孔質の外部電極層とを有し、外部電極層及び固体電解質層には不連続部があり、前記不連続部は内部電極の軸方向長さに沿って延びる細い電子伝導性の相互接続部を含んでいて、相互接続部から最も遠く離れた個所の電子が前記構造部材を通して相互接続部に移動できるよう構成されたことを特徴とする固体酸化物燃料電池。

2. 前記構造部材が2室を形成する単一の部材であることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物燃料電池。

2

3. 前記構造部材が4つの室を形成していることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物燃料電池。

4. 前記内部電極が LaMnO_3 , CaMnO_3 , LaNiO_3 , LaCoO_3 及び LaCrO_3 の少なくとも1種から形成されていることを特徴とする請求項1、2又は3に記載の固体酸化物燃料電池。

5. 内部電極が空気電極であり、外部電極が燃料電極であることを特徴とする請求項1に記載の固体酸化物燃料電池。

6. 空気電極の内部にある前記少なくとも2つの室の内部に配設された酸化剤注入管を介して酸化剤が空気電極と接触するように供給されることを特徴とする請求項5に記載の固体酸化物燃料電池。

7. 固体電解質がイットリアで安定化されたジルコニアから成り、燃料電極がニッケル・ジルコニア・サーメッ

3

ト又はコバルト・ジルコニア・サーメットから成ることを特徴とする請求項5又は6に記載の固体酸化物燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、固体酸化物燃料電池、さらに詳細にはかかる燃料電池の自己支持型電極に関する。高温固体電解質燃料電池の構造及び燃料電池発電装置は当業界で周知であり、米国特許第4,395,468号及び第4,490,444号（発明者：アイゼンバーグ（Isenberg）明細書に開示されている。この種の燃料電池は、電子的に直列及び並列接続された軸方向に細長く全体的には管状で環形の複数の別個独立の電池から構成されている。各電池は、各電池の軸方向全長にわたって延びている細い電池相互接続部によって、列中の隣接する電池と電子的に直列接続されている。相互接続部は、金属被膜及び金属繊維フェルトを介して、1つの電池の空気電極と隣接する電池の燃料電極に接触している。

各電池は、一般的にはカルシアで安定化されたジルコニアから成る長くて電子絶縁性の多孔質支持管の上に形成されており、上記の多孔質支持管によって燃料電池の構造的一体性が与えられている。周知の技術によって付着された通常は厚さ500ミクロン乃至2000ミクロンの薄い多孔質空気電極が支持管を取り囲むように付着している。空気電極は、 LaMnO_3 , CaMnO_3 , LaNiO_3 , LaCoO_3 , LaCrO_3 等のペルブスカイト系の酸化物にドーピングをした酸化物またはドーピングを行なわない酸化物もしくはこれら酸化物の混合物から構成することができる。通常はイタリアで安定化されたジルコニアから成る気密の固体電解質が空気電極の外周面を取り囲んでいる。通常はニッケル・ジルコニア・サーメット（nickel-zirconia Cermet）から成る外部多孔質燃料電極が固体電解質を実質的に取り囲んでいる。各電池の内部には、1本の、開口端部を持つ酸化剤吹込みチューブがあり、気体状の酸化剤を電池内に流し込んでいる。酸化剤は支持管と接触し、支持管を通して拡散して空気電極と接触する。

【従来の技術】

燃料電池の支持管に関しては、多くの改良がなされている。米国特許第4,596,750号（発明者：ルカ等（Ruka et al.））は、約1000℃である燃料電池動作温度における接触空気電極に含有されているランタン又はマンガン材料の移行に起因するクラッキングに対する耐性が改良された蛍光型の支持管材料を開示している。米国特許第4,598,028号（発明者：ロッシング等（Rossing et al.））は、セラミック粉末とセラミック繊維との組合せを使用し、支持管を通して空気電極に至る酸素流路の長さを短縮できる軽量で薄く高強度の支持管を開示している。空気電極についても、幾つかの改良がなされている。たとえば、米国特許第4,562,124号（発明者：ルカ（Ruka））は、空気電極材料に少量のセリウムを導入し

4

て熱膨張率を支持管の熱膨張率とより良く一致させた材料を開示している。

【発明が解決しようとする問題点】

しかしながら、空気電極の問題点の1つは、空気電極を通して次の電池との電子的な直列接続を行う相互接続部に流れる電子の流れが電子非伝導性の電池支持管及びこれに取り囲まれた中央酸化剤室の周囲の空気電極の円周方向の流路に封じ込められることであった。このような電流路が形成されていることにより、円状の電圧勾配が生じ、電池の電流密度が完全に均一にならない。更に、支持管と接触空気電極の熱膨張係数を一致させ、燃料電池発電装置内部の電池の動作温度である1000℃において支持管内への空気電極材料の移行を防止することは困難である。円周方向の電流の流れ、熱的な不一致及び材料移行の問題を解消し、しかも空気電極、電解質及び燃料電極のための強力な支持部を提供する新しい設計の燃料電池が切望されている。

【問題点を解決するための手段】

多孔質、自己支持型で、軸方向に細長い、電子伝導性の内部電極であって、構造部材を形成する電子伝導性の電極材料によって分割された少なくとも2つの室が軸方向にわたって配設されている内部電極と、内部電極の外面上に付着した固体電解質層と、固体電解質層の上にある多孔質の外部電極層とを有し、外部電極層及び固体電解質層には不連続部があり、前記不連続部は内部電極の軸方向長さに沿って延びる細い電子伝導性の相互接続部を含んでいて、相互接続部から最も遠く離れた個所の電子が前記構造部材を通して相互接続部に移動できるよう構成されたことを特徴とする固体酸化物燃料電池を提供する。

内部の自己支持型電極が空気電極であり、外部電極が燃料電極であり、一つの電極構造体上の相互接続部が隣接する電極構造体の燃料電極に電子的に接続されており、燃料は燃料電極に接触するように供給され、酸化剤は空気電極に接触するように供給されていることを特徴とする固体酸化物燃料電池も本発明によって提供される。

【作用】

最も簡単な実施例においては、好ましくは電極の残りの部分と同一組成の少なくとも1つの電子伝導性の内部隔壁が設けられ、別個独立の支持管は使用しない。空気電極上に電解質と燃料電極層とを付着させて環形の電池を形成し、複数の環形電池を同様の構造の隣接する電池と電子的に直列及び並列接続することができる。ここで「環形」という用語は、種々の断面形状、たとえば円形又は正方形の断面を表わすために用いるものである。

このような細長い電極形状により複数の内部室が形成され、導電性の隔壁部材が相互接続部と電極上の最も遠い部位とを電子的に接続し、円周方向の電流の流れをなくし、円周方向の電圧勾配を減少させる。支持管を別個

に使用しないので、電池全体の価値が低下し、製造時においては一つの付着工程が減り、熱的な不一致の問題及び材料移行の問題がなくなる。内部酸化剤室の各室の内部で酸化剤注入管を使用することもでき、酸化剤室の一端部を互いに接続して供給及び排気の両機能を持たせることもできる。

[実施例]

本発明をより明確に理解できるよう、添附の図面を参照して、以下の本発明の好ましい実施例について説明する。

第1図に、電池に構造的な一体性を与えている肉厚の支持管2を持つ従来型の燃料電池10を示す。支持管は、一般的には、カルシアで安定したジルコニアから成り、厚さ約1mm乃至2mmの気体透過性の壁部を形成している。支持管2の外周面を多孔質の電気電極即ちカソード3が取り囲んでいる。カソード3は、一般的には複合酸化物構造であり、プラズマ溶射、スラリー噴射もしくはスラリー浸漬とこれに続く焼結等の周知の技術によって支持管に付着される。わかり易くするために、薄い電解質層4は拡大して図示してある。

本発明による燃料電池の設計には、従来法の支持管は使用せず、第3図に示す本発明の一実施例においては、内部を2つの内部室に分割する中央隔壁を持つ肉厚の空気電極即ちカソード3'が使用されている。空気電極は、 LaMnO_3 、 CaMnO_3 、 LaNiO_3 、 LaCoO_3 及び LaCrO_3 を含む化学的に変性した酸化物又はこれらの酸化物の混合物から形成することができる。好ましい材料は、Srをドープした LaMnO_3 である。この電極上には、厚さ1ミクロン乃至100ミクロンのイットリアで安定化したジルコニア等から成る気密の固体電解室4'がある。電解室の付着時には、第1図に示すように、電極の軸方向に沿った狭い長手方向区画5をマスクで覆って不連続部を形成し、この不連続部に相互接続部材料部分6'を付着させる。細い相互接続部材料部分6'は導電性であり且つ酸素雰囲気及び燃料雰囲気中で化学的に安定なものでなければならぬ。

空気電極断面の表面中央の小部分のみを覆っている相互接続部の厚さは5ミクロン乃至100ミクロンであり、一般的にはカルシウム、ストロンチウム又はマンガンでドープさせた亜クロム酸ランタンから成る。細い相互接続区域以外の電池の残りの区域は、アノードとして働く燃料電池7'に取り囲まれている。一般的なアノードの厚さは、約30乃至300ミクロンである。相互接続部6'の上には、アノードと同一組成の材料8'が付着している。この材料8'は、一般的にはニッケル・ジルコニア・サーメット又はコバルト・ジルコニア・サーメットであり、その厚さは50乃至100ミクロンである。

動作時には、従来法におけると同様に、水素又は一酸化炭素等の気体状燃料を電池の外面上に流し、酸素源が電池の内側に流れる。酸素源は電極と電解質の界面で酸

素イオンを形成し、電子がカソードに集められると共にこれらのイオンが電解質材料を通してアノードに移行し、この結果として外部負荷回路に電流の流れが生じる。1つの電池の相互接続部を他の電池のアノードと接触させることにより、多数の電池を直列接続することができる。この型式の燃料電池相互接続システム及び燃料電池発電装置のもっと完全な説明は、米国特許第4,490,444号及び第4,395,468号の明細書に記載されている。

本発明において利用できる隣接燃料電池間の従来技術の直列接続及び並列接続方式を第2図に示す。複数の電池10'が直列及び並列接続されるように配置されている。説明の便宜上、配列は複数の列22と複数の段24とを含むものとする。任意の列22'、22''、22'''は外部電極及び金属フェルト40'によって互いに並列接続されている。フェルトの使用により接触面が大きくなり、潜在的な外部電極構造の損傷の危険が回避されている。段24の連続する複数の電池10は、第3図に示すように、1つの電池の内部電極と次の電極の外部電極とを金属フェルト40を介して接続することにより直列接続されている。従って、1つの列中の各電池はほぼ同一電圧であり、1つの段の電池は段中の電池毎に約1ボルト電圧が変化して、電池に沿った電圧が漸次増加する。このようにして、任意の数の細長い電池を相互に接続して、所望する電圧及び電流出力を得ることができる。図示した長方形の列以外の構造にすることもできる。

直列・並列相互接続によって生じる電力は、電池積重ね体の一方の端部の列22'の各電池と電氣的に接触しているプレート及び他方の端部の列の各電池と電氣的に接触しているプレートから成る2枚のプレート26によって容易に集電することができる。

自己支持型で、軸方向に細長く、環形の設計の本発明による電子伝導性の空気電極3'を第3図に図示したが、この空気電極3'は電子伝導性の隔壁部材41を有し、第1図に示したような肉厚の管状支持体2を具備しない。部材41は電極の中央部に位置しており、酸化剤室を2つの区画42に分割している。内部にある直径方向の構造部材41により、相互接続部6'が空気電極上の最遠点44と電氣的に接続され、電流が第3図のI-I線に沿って下部から上部に流れる。リブ状隔壁は2つ又はそれ以上の交差部材から成るものにすることもできる。

図示した1つの直径方向隔壁を設けた設計の場合には、2本の酸化剤注入管43を使用して酸化剤を空気電極の内面に供給することができる。燃料電池の中央点から延びる4つの交差部材を用いた場合には、4本の酸化剤注入管を分割された酸化剤室に1本ずつ配設して使用することができる。環形空気電極の内周壁部46の少なくとも2箇所を接続する少なくとも1つの電子伝導性構造部材を使用することにより、自己支持型の構造が得られ、最遠点44から相互接続部6'に至る低抵抗電流路が形成され、所定の電池直径に対する円周方向の電圧勾配を低

減することができる。

本発明の自己支持型空気電極は押出成形することもでき、適当な型中で成形することもできる。成形後に1300℃乃至1600℃で焼結して強固な一体構造物とし、その上に電解質を積層した後、周知の技術で燃料電極を付着することができる。空気電極の内壁部を接続している中央構造部材及びこれを取り囲んでいる空気電極の壁部は同一材料から成ることが好ましい。しかしながら、内部室から孔形成剤を取り除くか或いは追加物質を含浸させることにより導電率を高めた構造隔壁を空気電極と同時押出成形するか又は挿入することもできる。

酸化剤室を複数の区画42に分割する構造隔壁41を使用することにより、空気電極の外壁45を100ミクロン乃至2000ミクロン(2mm)程度の薄い壁にすることができる。電子伝導性部材41の厚さは、通常、500ミクロン乃至5000ミクロンとする。上部の厚さは本発明を限定するものではなく、燃料電池チューブの直径に応じて広い範囲で変化させることができる。

酸化剤の供給の大きな妨げとならない限りにおいて、構造部材41の厚さはできるだけ大きくして、良好な電子流が得られるようにするのが好ましい。第4図に示すような肉厚の内部部材41を使用した場合には、好ましくは相互接続部の反対側に肉厚の薄くした切込部47を設けることにより、酸化剤の拡散を助け、電極内部の矢印 e^- で示す電子流が妨げられる長さを極く少なくし、強度をそれほど低下させないですむ。

本発明の自己支持型電極の更に別の実施例を第5図及び第6図に示す。卵形の設計を第5図に示し、扁平形の設計を第6図に示す。第5図に示した電極は、第3図及

び第4図の電極を幾分か扁平にした変形例である。図中には、電極の対向内部壁を接続する部材41が見える。更に扁平にした第6図の変形例の場合には、複数の円形室が図示されており、部材41は内壁部の接続部材とは多少認め難いけれども、部材41は肉厚であって空気電極構造物の上部の中心部の10%乃至30%の区域に付着している細い相互接続部6'から離れた側部から電子を導く能力を持っている。

【図面の簡単な説明】

第1図は、別個に支持された従来法の燃料電池の設計を示す概略断面図である。

第2図は、従来法の直列・並列相互接続構造の概略断面図である。

第3図は、本発明による隣接している2個の電池の断面図であり、自己支持型電池1個と、電池相互間の相互接続部とを示す図である。

第4図は、肉厚の内部構造隔壁部材を持つ本発明による電極の底部断面図である。

第5図は、卵形の設計の電極の断面図である。

第6図は、扁平の設計の電極の断面図である。

3'空気電極(カソード)

4'固体電解質

6'相互接続部

7'燃料電極(アノード)

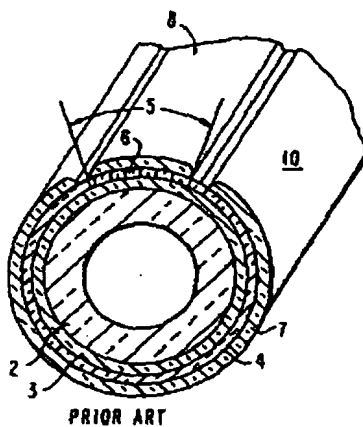
8'アノードと同一組成の材料

10'燃料電池

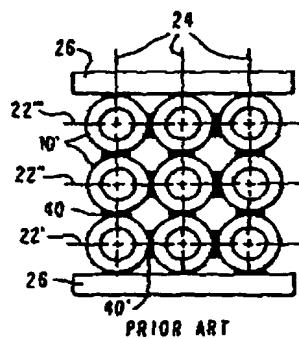
41隔壁部材

42酸化剤室の分割区画

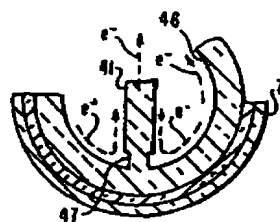
【第1図】



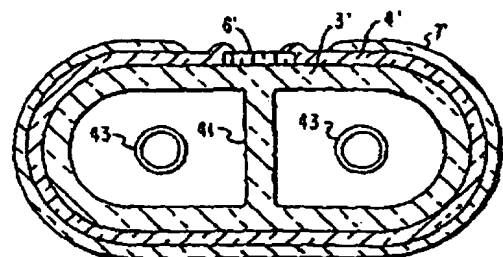
【第2図】



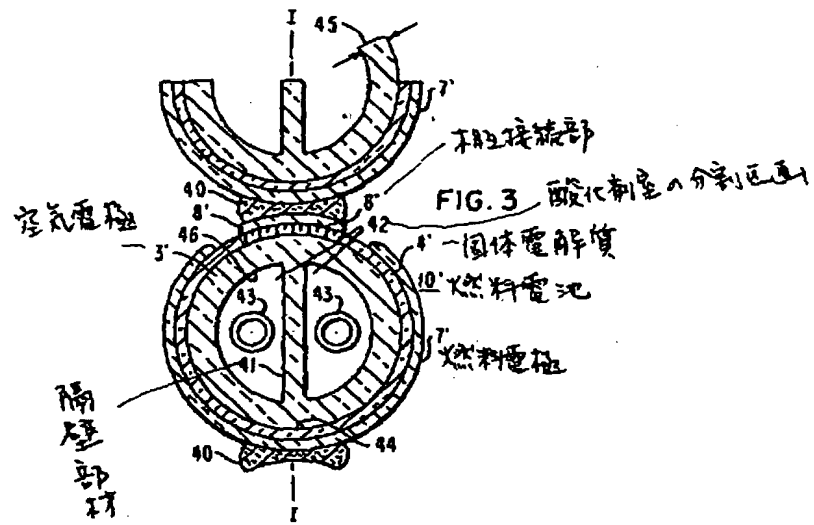
【第4図】



【第5図】



【第3図】



【第6図】

